

#### US006778240B2

# (12) United States Patent

Nakamura et al.

(10) Patent No.:

US 6,778,240 B2

(45) Date of Patent:

Aug. 17, 2004

## (54) ANTI-GLARE AND ANTI-REFLECTION FILM, POLARIZING PLATE, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(75) Inventors: Kazuhiro Nakamura, Minami-ashigara

(JP); Naohiro Matsunaga, Minami-ashigara (JP); Yosuke Nishiura, Minami-ashigara (JP); Hidetoshi Watanabe, Minami-ashigara

(JP)

(73) Assignee: Fuji Photo Film Co., Ltd.,

Minami-ashigara (JP)

(\*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this

patent is extended or adjusted under 35

U.S.C. 154(b) by 215 days.

(21) Appl. No.: 09/818,711

(22) Filed: Mar. 28, 2001

(65) Prior Publication Data

US 2001/0035929 A1 Nov. 1, 2001

# (30) Foreign Application Priority Data

		COATS 4 HAAR
Oct. 31, 2000	(JP)	2000-333483
		2000-095899
		2000-089180

# (56) References Cited

# U.S. PATENT DOCUMENTS

5,759,643 A	+	6/1998	Miyashita et al 428/1.3	L
5,851,674 A	•	12/1998	Pellerite et al 428/42	1

6,239,852	В1		5/2001	Oono et al	349/112
6,319,594	<b>B</b> 1	•	11/2001	Suzuki et al	428/208
6,340,404	<b>B</b> 1	*	1/2002	Oka et al	156/230
6,383,559	<b>B</b> 1	*	5/2002	Nakamura et al	427/180
6,383,620	<b>B</b> 1	•	5/2002	Aoyama et al	428/212
6,398,371	<b>B</b> 1	*	6/2002	Matsunaga et al	359/614
6,480,249	<b>B2</b>	*	11/2002	Iwata et al	349/112

#### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

JP	7-287102		10/1995		
JP	7-333404		12/1995		
JP	09222502 A	#	8/1997	***********	G02B/1/11
JP	09288201 A	•	11/1997		G02B/1/11
JP	10142402 A	+	5/1998		G02B/1/11
JP	10319211 A	#	12/1998		G02B/1/11
JP	11006902 A		1/1999		G02B/1/11
JP	11038202 A	•	2/1999		G02B/1/11
JP	11153703 A	+	6/1999		G02B/1/11
JP	2000009907 A	#	1/2000		G02B/1/11

## OTHER PUBLICATIONS

N. Kurata, Recent Developments on Optical Films for LCDs, SID Digest 1998, pp. 43-47.\*

\* cited by examiner

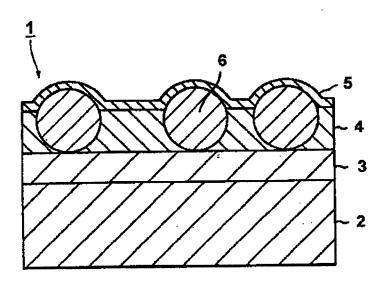
Primary Examiner—Kenneth Parker Assistant Examiner—David Chung

(74) Attorney, Agent, or Firm—Burns, Doane, Swecker & Mathis, L.L.P.

# (57) ABSTRACT

An anti-glare and anti-reflection film (1) which comprises, on a transparent support (2), at least one anti-glare layer (4) including particles (6), and a low refractive index layer (5) superposed in this order, in which the film has an average mirror reflectance at a 5° incidence in the wavelength region of 450 to 650 nm being 1.2% or less. A polarizing plate and an image display device using the anti-glare and anti-reflection film.

# 28 Claims, 2 Drawing Sheets



#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-343503 (P2001-343503A)

(43)公開日 平成13年12月14日(2001.12.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I デーマコート*(参考)
G02B	1/11	Bred thra. 3	B 3 2 B 7/02 1 0 3 2 H 0 4 9
B 3 2 B	7/02	103	G 0 2 B 5/30 2 H 0 9 1
G 0 2 B	5/30		G 0 2 F 1/1335 2 K 0 0 9
G02F	1/1335		G09F 9/00 313 4F100
G09F	9/00	3 1 3	G 0 2 B 1/10 A 5 G 4 3 5
			審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 12 頁)
(21)出願番号	<del>}</del>	特顧2000-332804(P2000-3328	4) (71)出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社
(22)出願日		平成12年10月31日(2000.10.31)	神奈川県南足柄市中沼210番地
		, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	(72)発明者 中村 和浩
(31)優先権主	張番号	特願2000-89180(P2000-89180	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
(32)優先日		平成12年3月28日(2000.3.28)	フイルム株式会社内
(33)優先権主張国		日本 (JP)	(74)代理人 100105647
			弁理士 小栗 昌平 (外4名)

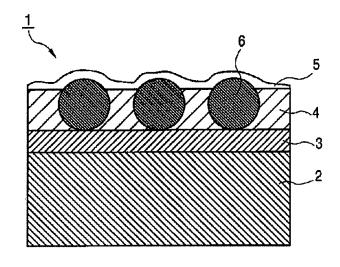
最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 防眩性反射防止フィルム、偏光板、および液晶表示装置

# (57)【要約】

【課題】支持体上に防眩性ハードコート層と低屈折率層を形成するだけで、簡便かつ安価に製造可能であり、しかも優れた反射防止性能と耐傷性、さらには良好な防汚性を有し、加えて色味、色むらの少ない防眩性反射防止フィルム、並びに外光の映り込みが防止され、しかも防汚性、耐傷性に優れた偏光板及び液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】透明支持体上に、防眩層と少なくとも1層の低屈折率層とがこの順序で設けられており、5度入射における鏡面反射率の450~650nmの波長領域での平均値が1.2%以下である防眩性反射防止フィルム、該フィルムを保護フィルムに用いた偏光板、及び該フィルムまたは該偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いた液晶表示装置が提供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、防眩層と少なくとも1層の低屈折率層とがこの順序で設けられており、5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が1.2%以下であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項2】 透明支持体がトリアセチルセルロースを 溶剤に溶解することで調製されたトリアセチルセルロー スドープを単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法 により流延することにより作成されたトリアセチルセル 10 ロースフィルムであることを特徴とする請求項1に記載 の防眩性反射防止フィルム。

【請求項3】 前記トリアセチルセルロースドープが、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調製されたトリアセチルセルロースドープであることを特徴とする請求項2に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項4】 5度入射における積分反射率の450 n mから650 n mまでの波長領域での平均値が2.5% 20 以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項5】 波長380nmから780nmの領域におけるCIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*、a\*、b\*値がそれぞれL\* $\le$ 10、0 $\le$ a\* $\le$ 2、 $-5\le$ b\* $\le$ 2を満たす色味であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項6】  $^{\circ}$  へイズ値が $^{\circ}$  5~ $^{\circ}$  1 5%の範囲にあること 30 を特徴とする請求項 $^{\circ}$  1~5のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項7】 上記低屈折率層が、熱硬化型または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物からなることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項8】 上記含フッ素樹脂の硬化物からなる低屈 折率層の動摩擦係数が0.03~0.15の範囲にあ り、かつ水に対する接触角が90~120度の範囲にあ ることを特徴とする請求項7に記載の防眩性反射防止フ 40 イルム。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の防眩性 反射防止フィルムを偏光板における偏光層の2枚の保護 フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴と する偏光板。

【請求項10】 請求項1~8のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムまたは請求項9に記載の防眩性反射防止性偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

# 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、防眩性を有する反射防止フィルム、偏光板、およびそれを用いた液晶表示装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置(CRT)、プラズマディスプレイパネル(PDP)や液晶表示装置(LCD)のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置されている。

【0003】しかしながら、透明支持体上にハードコー ト層と低屈折率層のみを有する反射防止フィルムでは、 反射率を低減するために低屈折率層を十分に低屈折率化 しなければならない。例えばトリアセチルセルロースを 支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレー トのUV硬化被膜をハードコート層とする反射防止フィ ルムで 4 5 0 n m か ら 6 5 0 n m の 範囲 で の 平均 反射 率 を1.6%以下にするためには、屈折率を1.40以下 にしなければならない。屈折率が1.40以下の素材と しては、無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシ ウム等の含フッ素化合物、有機物ではフッ素含率の大き い含フッ素化合物が挙げられるが、これらの含フッ素化 合物は凝集力がないためディスプレイの最表面に配置す るフィルムとしては耐傷性が不足していた。従って、十 分な耐傷性を有するためには1. 43以上の屈折率を有 する化合物が必要であった。

【0004】特開平7-287102号公報には、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させることが記載されている。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は支持体との屈折率差が大きいためにフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅してしまう。

【0005】また特開平7-333404号公報には、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れる防眩性反射防止膜が記載されているが、CVD法による酸化珪素膜が必須であるため、塗液を塗布して膜を形成するウェット塗布法と比較して生産性に劣る。さらに、このようにして得られた防眩性反射防止膜の反射防止性は、満足のいくものではなかった。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、支持体上に防眩性層と低屈折率層を形成するだけで、簡便かつ安価に製造可能であり、しかも十分な反射防止性能と耐傷性、さらには防汚性を有し、加えて色味、色むらの少ない防眩性反射防止フィルムを提供することにある。本発明の他の目的は、外光の映り込みが十分に防止され、しかも防汚性、耐傷性に優れた偏光板および液晶表示装置を提供することにある。

### 50 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の防眩性反射防止フィルム、偏光板および液晶表示装置が提供され、上記目的が達成される。

- 1. 透明支持体上に、防眩層と少なくとも 1 層の低屈折率層とがこの順序で設けられており、 5 度入射における鏡面反射率の 4 5 0 n mから 6 5 0 n mまでの波長領域での平均値が 1. 2 %以下であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。
- 2. 透明支持体がトリアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調製されたトリアセチルセルロースドープを 10 単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により流延することにより作成されたトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする1に記載の防眩性反射防止フィルム。
- 3. 前記トリアセチルセルロースドープが、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調製されたトリアセチルセルロースドープであることを特徴とする2に記載の防眩性反射防止フィルム。
- 4. 5度入射における積分反射率の 450 n mから 65 0 n mまでの波長領域での平均値が 2.5 %以下であることを特徴とする  $1\sim3$  のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
- 5. 波長380nmから780nmの領域におけるCIE標準光源D6505度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*、a\*、b\*値がそれぞれL\*  $\leq$  10、0  $\leq$  a\*  $\leq$  2 c満たす色味であることを特徴とする $1\sim$  4 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
- 6. ヘイズ値が  $5 \sim 1.5$ %の範囲にあることを特徴とす 30  $3 \sim 5$  のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
- 7. 上記低屈折率層が、熱硬化型または電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物からなることを特徴とする1~6のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
- 8. 上記含フッ素樹脂の硬化物からなる低屈折率層の動摩擦係数が $0.03\sim0.15$ の範囲にあり、かつ水に対する接触角が $90\sim120$ 度の範囲にあることを特徴とする7に記載の防眩性反射防止フィルム。
- 9.1~8のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム を偏光板における偏光層の2枚の保護フィルムのうちの 40 少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。
- 10. 1~8のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム または9に記載の防眩性反射防止性偏光板の反射防止層 をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶 表示装置。

# [0008]

【発明の実施の形態】まず、本発明の防眩性反射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。 図1に示す態様は本発明の防眩性反射防止フィルムの一 例である。この場合の防眩性反射防止フィルム1は、ト 50

リアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調製されたトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により流延することにより作成されたトリアセチルセルロースフィルムからなる透明支持体2、ハードコート層3、防眩層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。そして防眩性層4には樹脂マット粒子6が分散している。

【0009】本発明の防眩性反射防止フィルムは、5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が1.2%以下、好ましくは1.1%以下である。また、5度入射における積分反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%以下であることが好ましく、より好ましくは2.3%以下である。

【0010】上記5度入射における鏡面反射率、および 5度入射におけるについて説明する。5度入射における 鏡面反射率は、サンプルの法線方向+5度から入射した 光に対する法線方向-5度で反射した光の強度の割合で あり、背景の鏡面反射による映り込みの尺度になる。防 眩性反射防止フィルムに適用する場合には、防眩性付与 のために設けた表面凹凸に起因する散乱光の分だけ、法 線方向-5度で反射した光の強度は弱くなる。従って、 鏡面反射率は防眩性と反射防止性の両方の寄与を反映す る測定法といえる。一方、5度入射における積分反射率 とは、サンプルの法線方向+5度から入射した光に対す る全ての方向に反射した光の強度の積分値の割合であ る。防眩性反射防止フィルムに適用する場合には、防眩 性による反射光の減少が起こらないため、反射防止性だ けを反映する測定が可能である。従って、上記の両方の 反射率の450nmから650nmまでの波長領域での 平均値をそれぞれ1.2%以下(鏡面反射率)、2.5 %以下(積分反射率)とすることにより、防眩性と反射 防止性を同時に満足させることが可能になる。

【0011】防眩性反射防止フィルムの5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が1.2%を越えると、背景の映り込みが気になり、表示装置の表面フィルムに適用したときの視認性が低下する。一方、防眩性反射防止フィルムの5度入射における積分反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%を越えると、表示装置のコントラスト改善効果が少なくなり、防眩性付与のための表面凹凸起因の散乱光により表示画面が白化し、表示装置の表示品位が低下する。

【0012】本発明の防眩性反射防止フィルムは、CIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*、a\*、b\*値で定量化したときに、それぞれL\* $\le$ 10、0 $\le$ a\* $\le$ 2、 $-5\le$ b\* $\le$ 2の範囲内に入るように設計されていることが好ましい。これを満たす正反射光の色味はニュートラルな色味である。CIE標準光源D65の

5度入射光に対する正反射光の色味は、5度入射における波長380nmから780nmの領域における鏡面反射率の実測値と光源D65の各波長における分光分布の積を算出して得られた分光反射スペクトルから、CIE 1976L\*a\*b\*色空間のL\*値、a\*値、b\*値をそれぞれ算出することで定量化することができる。L\*値が10より大きいと、反射防止性が十分でない。a\*値が2より大きいと反射光の赤むらさき色が強く、0未満では逆に緑色が強くなり好ましくない。また、b\*値が-5未満では青味が強く、2より大きいと黄色が強 10くなり好ましくない。

【0013】このようなニュートラルな色味の反射光を有し、且つ低反射率を有する防眩性反射防止フィルムは、低屈折率層の屈折率と防眩層のバインダ素材の屈折率のバランスを最適化することで得られる。一般に3層以上の蒸着、スパッタ等による光学薄膜による反射防止膜は、鏡面反射率の平均値を0.3%以下まで低減でき、従ってL\*値も3以下にまで低減できるが、a\*値が10以上、b\*値が-10未満の値となり、反射光の色味が非常に強いものとなっていたが、本発明の防眩性20反射防止フィルムではこの反射光の色味の点で大幅に改善されている。

【0014】本発明の防眩性反射防止フィルムは、好ましくは $5\sim15\%$ 、より好ましくは $7\sim13$ のヘイズ値を有する。必ずしも防眩性とヘイズ値はリニアに対応しないが、ヘイズ値が5%未満では、十分な防眩性を有する防眩フィルムを得ることはできない。一方、ヘイズ値が15%より大きいと、表面、内部における散乱が強すぎるため、画像の鮮明性の低下、白化等の問題を引き起こし、好ましくない。

【0015】このような特性を有する本発明の防眩性反射防止フィルムを構成する各層について、以下説明する。本発明の防眩性反射防止フィルムは透明支持体上に、防眩性層を有し、さらにその上に少なくとも1層の低屈折率層を有するが、必要に応じ、防眩性層の下層に平滑なハードコート層を設けることができる。

【0016】本発明の防眩性反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル(例、トリアセチルセルロー 40ス、ジアセチルセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート)、ポリスチレン、ポリオレフィン、アートン(商品名、JSR(株)製、物質名:ノルボルネン系ポリオレフィン)、ゼオネックス(商品名、日本ゼオン(株)製、物質名:ノルボルネン系ポリオレフィン)等が挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、プートン、ゼオネックスが好まし

く、特にトリアセチルセルロースが好ましい。トリアセ 50

チルセルロースの屈折率は1.48である。

【0017】本発明の防眩性反射防止フィルムの透明支 持体としては、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解す ることで調製されたトリアセチルセルロースドープを単 層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により流延す ることにより作成されたトリアセチルセルロースフィル ムを用いることが好ましい。特に、環境保全の観点か ら、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温 溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤 に溶解することで調製されたトリアセチルセルロースド ープを用いて作成されたトリアセチルセルロースフィル ムが好ましい。単層のトリアセチルセルロースは、公開 特許公報の特開平7-11055等で開示されているド ラム流延、あるいはバンド流延等により作成され、後者 の複数の層からなるトリアセチルセルロースは、公開特 許公報の特開昭61-94725、特公昭62-438 46等で開示されている。いわゆる共流延法により作成 される。すなわち、原料フレークをハロゲン化炭化水素 類(ジクロロメタン等、アルコール類(メタノール、エ タノール、ブタノール等)、エステル類(蟻酸メチル、 酢酸メチル等)、エーテル類(ジオキサン、ジオキソラ ン、ジエチルエーテル等)等の溶剤にて溶解し、これに 必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り 剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液(ドープ と称する)を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは 回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段 (ダイ称する) により流延する際、単層ならば単一のド ープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロース エステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持 体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支 持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を 通過させて溶剤を除去することからなる方法である。

【0018】上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、技術的には、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素は問題なく使用できるが、地球環境や作業環境の観点では、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。

「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭 化水素の割合が5質量%未満(好ましくは2質量%未 満)であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的 に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドー プを調製する場合には、後述するような特殊な溶解法が 必須となる。

【0019】第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度( $-10\sim40$ °)で溶解中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は $-100\sim-10$ °(好ましくは $-80\sim-10$ °、さらに好ましくは $-50\sim-20$ °、最も好ましくは $-50\sim-30$ °)に冷却す

る。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(-75°C)や冷却したジエチレングリコール溶液(-30~-20°C)中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを0~200°C(好ましくは0~150°C、さらに好ましくは0~120°C、最も好ましくは0~50°C)に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加温してもよい。

7

【0020】第二の方法は、高温溶解法と称され、以下 10 に説明する。まず室温近辺の温度(−10~40℃)で 溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に 添加される。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、 各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロー スを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法におい て、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以 下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、 なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混 合液は、O. 2MPa~30MPaの加圧下で70~24 0℃に加熱される(好ましくは80~220℃、更に好 20 ましくは100~200℃、最も好ましくは100~1 90℃)。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布で きないため、使用された溶液の最も低い沸点以下に冷却 する必要がある。その場合、一10~50℃に冷却して 常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセ ルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やライン を、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却 水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。

【0021】液晶表示装置の偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとして、通常トリアセチルセルロースが用 30 いられているので、防眩性反射防止フィルムの透明支持体が上記のようなトリアセチルセルロースフィルムであると、防眩性反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることができ、好ましい。この場合、防眩性反射防止フィルムの片面に粘着層を設ける等の手段により液晶表示装置のディスプレイの最表面に防眩性反射防止フィルムを保護フィルムとして配置することができる。

【0022】防眩性層には、バインダーポリマー中に粒径 $1\sim10~\mu$  mのマット粒子および粒径100~n m以下の金属酸化物の微粒子が分散していることが好ましい。防眩性層を形成するマット粒子を除く成分、即ちバインダーポリマーあるいはこれに粒径100~n m以下の金属酸化物の微粒子成分が分散した分散体の屈折率は、 $1.57\sim2.00$ であることが好ましく、より好ましくは $1.60\sim1.80$ と高屈折率である。この値が小さすぎると反射防止性能が小さくなり、大きすぎると色味が大きくなりすぎてしまうことがある。

【0023】このような防眩性層は、高屈折率バインダーポリマー中に分散する粒径1~10μmのマット粒子によって、光の内部散乱が生じるために、防眩性層での 50

光学干渉の影響を生じない。上記粒径のマット粒子を有しない高屈折率防眩性層では、防眩性層と支持体との屈 折率差による光学干渉のために、反射率の波長依存性に おいて反射率の大きな振幅が見られ、結果として反射防 止効果が悪化し、同時に色むらが発生する。

【0024】バインダーポリマーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、および窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

【0025】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモ ノマーとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸 とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アク リレート、1,4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペ ンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペ ンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメ チロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチ ロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリ スリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリ スリトールペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリス リトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3ーシ クロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリ アクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニ ルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベ ンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチル エステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニ ルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド (例、メチレンビスアクリルアミド) およびメタクリル アミドが挙げられる。

【0026】高屈折率モノマーの具体例としては、ビス (4-メタクリロイルチオフェニル) スルフィド、ビニ ルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタク リロキシフェニルー 4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。

【0027】これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、微粒子、および光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤を含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応によ

り硬化して防眩性層を形成することができる。

【0028】ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポシキシ化合物の開環重合体が好ましい。 多官能エポシキ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、多官能エポシキシ化合物、微粒子、および光酸発生剤あるいは熱酸発生剤を含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して防眩性層を形成することができる。

【0029】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモ ノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を 有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導 入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバイ ンダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例に は、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オ キサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジ ン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレ ン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノ アクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロー ル、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランの ような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するための モノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基 のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を 用いてもよい。即ち、架橋性官能基とは、上記官能基に 限らず官能基が分解した結果反応性を示すものであって もよい。これら架橋性官能基を有するバインダーポリマ ーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成する ことができる。

【0030】防眩性層には、防眩性付与と防眩性層の下 30 に設けられるハードコート層の干渉による反射率悪化防止、色むら防止の目的で、マット粒子として、平均粒径が1~10 $\mu$ m、好ましくは1.5~5 $\mu$ mの粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。上記粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、TiOz粒子等の無機化合物の粒子;架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも、上記の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも、上記の樹脂粒子が好ましい。粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。また、異なる2種以上の粒子を併用して用いてもよい。また、防眩層のバインダ膜厚よりも小さい粒径のマット粒子が、マット粒子全体の50%未満であることが好ましい。粒度分布はコールターカウンター法により測定できるが、分布は粒子数分

 $(m \lambda / 4) \times 0. 7 < n_1 d_1 < (m \lambda / 4) \times 1. 3$ 

【0037】式中、mは正の奇数であり、n.は低屈折率層の屈折率であり、そして、d.は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、λは波長であり、500~550(nm)の範囲の値である。なお、上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(I)を満た 50

\* 布に換算する。上記粒子は、形成された防眩性層中の粒子量が好ましくは  $10\sim100\,\mathrm{m\,g/m^2}$ 、より好ましくは  $30\sim100\,\mathrm{m\,g/m^2}$  となるように防眩性層に含有される。

【0031】防眩性層は、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、粒径が100nm以下、好ましくは50nm以下の無機10 微粒子を含有することが好ましい。無機微粒子の具体例としては、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO_3$ 0%であることが好ましく、より好ましく20~80%であることが好ましく、より好ましく20~80%である。なお、このような微粒子は、粒径が光の波長よりも十分小さいためにヘイズの上昇が起こらず、バインダーポリマーに該微粒子が分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0032】前記したように、防眩性層に分散しているマット粒子を除いた成分、即ちバインダーポリマーあるいはこれに上記した粒径100nm以下の金属酸化物の微粒子成分が分散した分散体の屈折率は、1.57~2.00であることが好ましく、より好ましくは1.60~1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダーポリマー及び金属酸化物の微粒子の種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0033】防眩性層の膜厚は0.5~10 $\mu$  mが好ましく、1~5 $\mu$  mがより好ましい。

【0034】本発明の防眩性反射防止フィルムでは、平滑なハードコート層を、必要に応じて、フィルム強度向上の目的で透明支持体と防眩性層の間に塗設してもよい。平滑なハードコート層の膜厚は $1\sim10~\mu$ mが好ましく、 $1.2\sim6~\mu$ mがより好ましい。平滑なハードコート層に用いる成分は、マット粒子を用いないこと以外は防眩性層において挙げたものと同様である。

【0035】本発明の防眩性反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、前述した通り、1.38~1.49範囲にあることが好ましい。屈折率が上記範囲にあることにより、十分な反射防止性と耐傷性が両立可能となり、好ましい結果が得られる。さらに、(B)低屈折率層は下記数式(I)を満たすことが、反射防止性の点で好ましい。

[0036]

すm (正の奇数、通常1である) が存在することを意味 している。

……数式(I)

【0038】低屈折率層は、好ましくは熱硬化型または 電離放射線硬化型の含フッ素樹脂の硬化物からなる。上 記含フッ素樹脂の硬化物は、動摩擦係数が0.03~

11

0.15、水に対する接触角が90~120度の範囲にあることが好ましい。硬化前の含フッ素樹脂として、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば、(ヘプタデカフルオロー1,1,2,2ーテトラデシル)トリエトキシシラン等)、含フッ素ビニル単量体、および架橋性基付与のための単量体から形成される含フッ素共重合体を好ましく挙げることができる。含フッ素共重合体が熱架橋性の官能基を有する場合、熱硬化型であり、電離放射線架橋性の官能基を有する場合、電離放射線硬化型である。

【0039】上記含フッ素ビニル単量体の具体例として は、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチ レン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレ ン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレ ン、パーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキ ソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ 素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6F M(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製) 等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙 げられる。上記架橋性基付与のための単量体としては、 グリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ 架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーの 他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スル ホン酸基等を有する(メタ)アクリレートモノマー(例 えば (メタ) アクリル酸、メチロール (メタ) アクリレ ート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリ ルアクリレート等)が挙げられる。後者は共重合の後、 架橋構造を導入できることが特開平10-25388公 報および特開平10-147739公報に記載されてい

【0040】また上記単量体加えて、含フッ素ビニル単 量体および架橋性基付与のための単量体以外の単量体を 併用して形成された含フッ素共重合体を硬化前の含フッ 素樹脂として用いてもよい。併用可能な単量体には特に 限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレ ン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、ア クリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸メ チル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシ ル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、 メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレング 40 リコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチ レン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、αーメチル スチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテ ル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸 ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-t ertブチルアクリルアミド、Nーシクロヘキシルアク リルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリ ル誘導体等を挙げることができる。

【0041】硬化前の含フッ素共重合体を形成するため に用いられる上記各単量体の使用割合は、含フッ素ビニ 50 ル単量体が好ましくは  $20 \sim 80$  質量%、架橋性基付与のための単量体が好ましくは  $1 \sim 30$  質量%、併用されるその他の単量体が好ましくは  $0 \sim 70$  質量%の割合である。

【0042】本発明の防眩性反射防止フィルムの低屈折率層に無機微粒子を添加することができる。これにより、硬化時の体積収縮が低減し、密着性が改善され耐擦傷性の低下が防され、さらに該無機微粒子の硬さがフィルム強度および耐擦傷性を向上させる。

【0043】低屈折率層に用いられる無機微粒子として は、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、 窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ま しく、なかでも金属酸化物が特に好ましい。金属原子と しては、Na、K、Mg、Ca、Ba、A1、Zn、F e, Cu, Ti, Sn, In, W, Y, Sb, Mn, G a, V, Nb, Ta, Ag, Si, B, Bi, Mo, C e、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、C a、BおよびSiがさらに好ましい。2種以上の金属を 含む無機微粒子を用いてもよい。特に好ましい無機微粒 子は、二酸化ケイ素微粒子、すなわちシリカ微粒子であ る。無機微粒子の平均粒径は 0. 001~0.2 μ mで あることが好ましく、 $0.005\sim0.05\mu$ mである ことがより好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一(単 分散)であることが好ましい。該無機微粒子の粒径は大 きすぎるとフィルムが不透明になり、小さすぎるものは 凝集しやすく合成および取り扱いが困難である。

【0044】無機微粒子の配合量は、低屈折率層の全質量の3~90質量%であることが好ましく、さらに好ましくは5~70質量%であり、特に好ましくは7~50質量%である。無機微粒子の添加量は多すぎるとバインダーである含フッ素共重合体成分の連続層が形成できずに脆くなり、また少なすぎると微粒子の添加効果が得られない。

【0045】無機微粒子は、表面処理を施して用いることも好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシ金属化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤等)が好ましく用いられる。無機微粒子がシリカの場合はシランカップリング剤による処理が特に有効である。

【0046】硬化は、塗液を塗布、乾燥後、加熱あるいは電離放射線(紫外線、電子線等)の照射によって行われ、低屈折率層が形成される。

【0047】防眩性反射防止フィルムの低屈折率層の膜厚は、好ましくは $0.05\sim0.2\mu$  m、より好ましくは $0.08\sim0.12\mu$  mである。

【0048】低屈折率層の屈折率を上記で特定した範囲とし、さらには上記数式(I)を満たすことは、塗布液

調製した。

の固形分濃度とウエット塗布量の調整によって行われる。

13

【0049】以上、本発明の防眩性反射防止フィルムを構成する各層について説明した。既に述べた如く、本発明の防眩性反射防止フィルムは、(イ)5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が1.2%以下であり、(ロ)好ましくは、5度入射における積分反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%以下であり、(ハ)好ましくは、波長380nmから780nm 10の領域におけるCIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*、a\*、b\*値で測定したときに、それぞれL\* $\leq$ 10、0 $\leq$ a\* $\leq$ 2、 $-5\leq$ b\* $\leq$ 2を満たす色味であり、そして(二)好ましくは、ヘイズ値が5~15%の範囲にある。

【0050】本発明の防眩性反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法 (米国特許2681294号明細書)により、各層を形成するための塗液を塗布し、必要に応じて、放射線照射や加熱することにより形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

【0051】本発明の防眩性反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の防眩性反射防止膜は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して適用されるが、LCDの表面または内面に適用する場合は、偏光板の偏光層を保護する2枚の保護フィルムのうちの片側のフィルムとしてそのまま用いるのがより好ましい。

# [0052]

【実施例】本発明を具体的に説明するために、以下に実 40 施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによっていさ さかも限定されて解釈されるものではない。

【0053】(防眩層用塗布液Aの調製)ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)125g、ビス(4ーメタクリロイルチオフェニル)スルフィド(MPSMA、住友精化(株)製)125gを、439gのメチルエチルケトン/シクロへキサノン=50/50質量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チ 50

バガイギー社製) 5.0 g および光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製) 3.0 gを49 gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.60であった。さらにこの溶液に平均粒径2  $\mu$  mの架橋ポリスチレン粒子(商品名:S X - 2 0 0 H、綜研化学(株)製) 10 gを添加して、高速ディスパにて5000 r pmで1時間攪拌、分散した後、孔径30  $\mu$  mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液を

【0054】(防眩層用塗布液Bの調製)シクロヘキサノン104.1g、メチルエチルケトン61.3gの混合溶媒に、エアディスパで攪拌しながら酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液(デソライトKZ-7886A、JSR(株)製)217.0g、を添加した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に平均粒径2 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名:SX-200H、綜研化学(株)製)5gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液を調製した。

【0055】(防眩層用塗布液Cの調製)ジペンタエリ スリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトー ルヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬 (株)製) 91g、酸化ジルコニウム分散物含有ハード コート塗布液(デソライト K Z - 7 1 1 5、 J S R (株)製)199g、および酸化ジルコニウム分散物含 有ハードコート塗布液(デソライト K Z - 7 1 6 1、 J SR(株)製)19gを、52gのメチルエチルケトン /シクロヘキサノン=54/46質量%の混合溶媒に溶 解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア 907、チバガイギー社製)10gを加えた。この溶液 を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.6 1であった。さらにこの溶液に平均粒径2μmの架橋ポ リスチレン粒子(商品名:SX-200H、綜研化学 (株) 製) 20gを80gのメチルエチルケトン/シク ロヘキサノン=54/46質量%の混合溶媒に高速ディ スパにて5000rpmで1時間攪拌分散した分散液2 9gを添加、攪拌した後、孔径30μmのポリプロピレ ン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液を調製した。 【0056】(ハードコート層用塗布液Dの調製)紫外 線硬化性ハードコート組成物(デソライトKZ-768 9、72質量%、JSR(株)製)250gを62gの メチルエチルケトンおよび88gのシクロヘキサノンに 溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化し て得られた塗膜の屈折率は1.53であった。さらにこ の溶液を孔径30μmのポリプロピレン製フィルターで ろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0057】(低屈折率層用塗布液の調製)屈折率1.

42の熱架橋性含フッ素ポリマー(TN-049、JSR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径 $10\sim20nm$ 、固形分濃度30質量%のSiO2 ゾルのMEK分散物、日産化学(株)製)8g、およびメチルエチルケトン100 gを添加、攪拌の後、孔径 $1\mu$  mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0058】 [実施例1] 80  $\mu$  mの厚さのトリアセチルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真フイルム(株)製)に、上記のハードコート層用塗布液10 Dをバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5  $\mu$  mのハードコート層を形成した。その上に、上記防眩層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5  $\mu$  mの防眩層を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃20で10分間熱架橋し、厚さ0.096 $\mu$  mの低屈折率層を形成した。

【0059】 [実施例2]  $80\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真フイルム(株)製)に、実施例1と同様にしてハードコート層を形成した。その上に、上記防眩層用塗布液Bをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約 $1.5\mu$ mの防眩層を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80で乾燥の後、さらに 30120で10 分間熱架橋し、厚さ $0.096\mu$ mの低屈折率層を形成した。

【0060】 [実施例3]  $80 \mu$  mの厚さのトリアセチルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真フイルム(株)製)に、実施例1と同様にしてハードコート層を形成した。その上に、上記防眩層用塗布液Cをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.  $5 \mu$  mの防眩層を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに 40120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096 $\mu$  mの低屈折率層を形成した。

【0061】 [比較例1] 80 μ mの厚さのトリアセチルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真フイルム(株)製)に、上記のハードコート層用塗布液Dをバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4μmのハードコート層を形成し50

た。その上に、MPSMAを全てDPHAに置き換えた以外は上記防眩層用塗布液Aと同様の防眩層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5 $\mu$ m、屈折率1.51の防眩層を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80 $^\circ$ で乾燥の後、さらに120 $^\circ$ で10分間熱架橋し、厚さ0.096 $^\circ$ mの低屈折率層を形成した。

【0062】(反射防止膜の評価)得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

# (1) 鏡面反射率および色味

分光光度計 V-550(日本分光(株)製)にアダプターARV-474を装着して、 $380\sim780$  nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、 $450\sim650$  nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。さらに、測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味を表わすCIE1976L\*a\*b\*E空間のL\*値、a\*値、b\*値を算出し、反射光の色味を評価した。

#### (2) 積分反射率

分光光度計V-550(日本分光(株)製)にアダプター ILV-471を装着して、380~780 nmの波長領域において、入射角5° における積分反射率を測定し、450~650 nmの平均反射率を算出した。

#### (3) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP(日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

# (4)鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆 硬度評価を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて、1kgの荷重にて

n = 5の評価において傷が全く認められない :  $\bigcirc$ 

n=5の評価において傷が1または2つ :  $\triangle$ 

n=5の評価において傷が3つ以上 :  $\times$ 

#### (5)接触角測定

表面の耐汚染性(指紋付着性)の指標として、光学材料 を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、水 に対する接触角を測定した。

# 【0063】(6)動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を25 %、相対湿度60%で2時間調湿した後、HEIDON-14動摩擦測定機により5 mm  $\phi$ ステンレス鋼球、荷重100 g、速度60 c m/minにて測定した値を用いた。

# (7) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光 灯  $(8000 \text{ c d/m}^2)$  を映し、その反射像のボケの

: ①

 $:\bigcirc$ 

 $: \triangle$ 

 $: \times$ 

程度を以下の基準で評価した。

蛍光灯の輪郭が全くわからない

蛍光灯の輪郭がわずかにわかる

蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる

蛍光灯がほとんどぼけない

【0064】表1に実施例および比較例の結果を示す。 表1に示された結果から以下のことが明らかである。実 施例1、2、3のいずれの防眩性反射防止フィルムも、\*

17

\*防眩性、反射防止性に優れ、且つ色味が弱く、また鉛筆 硬度、指紋付着性、動摩擦係数等の膜物性を反映する評 価の結果も良好であった。一方、比較例1は、防眩層の 屈折率が低いため、十分な反射防止性が得られなかっ た。

[0065]

【表1】

	平均反射率		ヘイズ	鉛筆	接触角	色味	動摩擦	防眩性
	[%]			硬度			係数	
	鏡面	積分	[%]	(3H)	[度]	L*/a*/b*		
実施例								
1	1.1	2.0	8	0	103	10/1.9/1.3	0.08	0
2	1.1	2.0	8	0	103	9/2.0/-4.0	0.08	0
3	1.1	2.0	12	0	103	9/1.7/0.2	0.08	0
比較例								
1	2.5	3.5	8	0	103	23/1.0/1.3	0.08	0

【0066】次に、実施例3のフィルムを用いて防眩性 反射防止偏光板を作成した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが 得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を 有し、指紋付も良好であった。

【0067】(トリアセチルセルロースドープAの調製)トリアセチルセルロース17.4質量部、トリフェニルフォスフェート2.6質量部、ジクロロメタン66質量部、メタノール5.8質量部、ノルマルブタノール308.2質量部からなる原料を攪拌しながら混合して溶解し、トリアセチルセルロースドープAを調製した。

【0068】(トリアセチルセルロースドープBの調製)トリアセチルセルロース24質量部、トリフェニルフォスフェート4質量部、ジクロロメタン66質量部、メタノール6質量部からなる原料を攪拌しながら混合して溶解し、トリアセチルセルロースドープBを調製した。

【0069】(トリアセチルセルロースドープCの調製)トリアセチルセルロース20質量部、酢酸メチル48質量部、シクロヘキサノン20質量部、メタノール5質量部、エタノール5質量部、トリフェニルフォスフェート/ビフェニルジフェニルフォスフェート(1/2)2質量部、シリカ(粒径20nm)0.1質量部、2,4ービスー(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシー3,5-ジーtertーブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン0.2質量部を添加、攪拌して得られた不均一なゲル状溶液を、-70 にて6時間冷却した後、50 に加温し攪拌してドープCを調製した。

【0070】(トリアセチルセルロースドープDの調

製)上記トリアセチルセルロースドープ C と同様にして得られた不均一なゲル状溶液を、ステンレス製密閉容器にて 1 M P a、 1 8 0 C で 5 分間加熱した後、 5 0 C の水浴中に容器ごと投入し冷却し、トリアセチルセルロースドープ D を調製した。

【0071】(防眩層用塗布液A'の調製)ジペンタエ リスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリト ールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬 (株)製) 91g、酸化ジルコニウム分散物含有ハードコ ート塗布液(デソライトZ-7401、JSR(株)製) 218gを、52gのメチルエチルケトン/シクロヘキ サノン=54/46質量%の混合溶媒に溶解した。得ら れた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバ ガイギー社製) 10gを加えた。この溶液を塗布、紫外 線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。 さらにこの溶液に平均粒径 2 μmの架橋ポリスチレン粒 子(商品名: SX-200H、綜研化学(株)製) 20g を80gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=5 4/46質量%の混合溶媒に高速ディスパにて5000 rpmで1時間攪拌分散した分散液29gを添加、攪拌し た後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ 過して防眩層の塗布液Aを調製した。

【0072】(防眩層用塗布液B'の調製)ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)250gを、439gのメチルエチルケトン/シクロへキサノン=50/50質量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)5.0gおよび光増感剤(オヤオーアーPETY 日本化薬(株)制)200年

50 (カヤキュアーDETX、日本化薬(株) 製) 3.0 g

を49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。さらにこの溶液に平均粒径2 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名:SX-200H、綜研化学(株)製)10gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液B'を調製した。

19

【0074】(低屈折率層用塗布液D' の調製)屈折率 1.42であり、熱架橋性含フッ素ポリマーの6質量% のメチルエチルケトン溶液(JN-7228、JSR (株)製)93gにMEK-ST(平均粒径10~20n 20 m、固形分濃度30質量%の $SiO_2$  ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)8g、メチルエチルケトン94g、およびシクロヘキサノン6gを添加、攪拌の後、孔径 $1\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(PPE-01)でろ過して、低屈折率層の塗布液D' を調製した。

【0075】[実施例4]特開平11-254594等 に従って、3層共流延ダイを用い、ドープBの両側にド ープAを共流延するように配置して金属ドラム上に同時 に吐出させて重層流延した後、流延膜をドラムから剥ぎ 30 取り、乾燥して、ドラム両面から10μm、60μm、 10μmの3層共流延トリアセチルセルロースフィルム を作成した。このフィルムには、各層間に明確な界面は 形成されていなかった。上記のトリアセチルセルロース フィルムに、上記のハードコート層用塗布液 C'をバー コーターを用いて塗布し、120℃で5分間乾燥の後、 160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラ フィックス(株)製)を用いて、照度400mW/c m<sup>\*</sup>、照射量300mJ/cm<sup>\*</sup>の紫外線を照射して塗布 層を硬化させ、厚さ2.5μmのハードコート層を形成 40 した。その上に、上記防眩層用塗布液 A' をバーコータ ーを用いて塗布し、窒素パージにより雰囲気の酸素濃度\*

\* を 6%にした以外は上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約  $1.5\mu$  mの防眩層を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液 D' をバーコーターを用いて塗布し、80%の乾燥の後、さらに 120%で 8分間熱架橋し、厚さ  $0.096\mu$  mの低屈折率層を形成した。

【0076】 [実施例5] 特開平7-11055に従い、上記トリアセチルセルロースドープ C を単層ドラム流延し、厚み80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムを作成し、その上に、実施例4と同様にしてハードコート層、防眩層、および低屈折率層を形成した。

【0077】 [実施例6] 特開平7-11055に従い、上記トリアセチルセルロースドープDを単層ドラム流延し、厚み $80\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムを作成し、その上に、実施例4と同様にしてハードコート層、防眩層、および低屈折率層を形成した。

【0078】 [比較例2] 80  $\mu$  mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)に、上記のハードコート層用塗布液D'をバーコーターを用いて塗布し、120℃の乾燥の後、160W/c mの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/c m²、照射量300mJ/c m²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4 $\mu$  mのハードコート層を形成した。その上に、防眩層用塗布液B'をバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5 $\mu$  m、屈折率1.51の防眩層を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液D'をバーコーターを用いて塗布し、80℃の乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096 $\mu$  mの低屈折率層を形成した。

【0079】表2に実施例4~6および比較例2の結果を示す。評価法は前述の通りである。表2に示された結果から以下のことが明らかである。実施例4、5、6のいずれの防眩性反射防止フィルムも、防眩性、反射防止性に優れ、且つ色味が弱く、また鉛筆硬度、指紋付着性、動摩擦係数等の膜物性を反映する評価の結果も良好であった。一方、比較例2は、防眩層の屈折率が低いため、十分な反射防止性が得られなかった。

[0080]

【表2】

·	平均反射率[%]		へん、 経筆 硬度		接触角	色味	動摩擦 係数	防眩
	鏡面	積分	[%]	(3H)	[°]	L*/a*/b*		性
実施例4	1. 1	2. 0	12	0	103	9/1.7/0.2	0, 08	0
実施例5	1, 1	2. 0	12	0	103	9/1, 7/0, 2	0, 08	0
実施例6	1, 1	2. 0	12	0	103	9/1.7/0.2	0. 08	0
比較例2	2. 5	3. 5	8	0	103	23/1.0/1.3	0, 08	0

【0081】次に、実施例6のフィルムを用いて防眩性 反射防止偏光板を作成した。この偏光板を用いて反射防 50

止層を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが

得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を 有し、指紋付きも良好であった。

# [0082]

【発明の効果】本発明の防眩性反射防止フィルムは、支 持体上に防眩性層と低屈折率層を形成するだけで、簡便 かつ安価に製造され、しかも十分な反射防止性能と耐傷 性、さらには防汚性を有し、加えて色味、色むらが少な い。さらに本発明の偏光板および液晶表示装置は、外光 の映り込みが十分に防止されているため優れたコントラ ストが得られ、しかも防汚性、耐傷性に優れている。 \*10 6 樹脂マット粒子

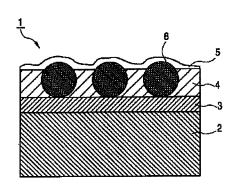
\*【図面の簡単な説明】

【図1】防眩性反射防止フィルムの層構成を示す断面模 式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 防眩性反射防止フィルム
- 2 トリアセチルセルロースからなる透明支持体
- 3 ハードコート層
- 4 防眩層
- 5 低屈折率層

## 【図1】



# フロントページの続き

Fターム(参考) 2HO49 BAO2 BB33 BB63 BB65 BC22

2HO91 FA08X FA37X FB02 FC01 FD06 FD15 GA16 KA01 LA02 LAO3 LAO7

2KOO9 AAO4 BB14 CC26 CC42 DD02

4F100 AA27 AJ06A AK12 AK17C AK25 AK57 AROOA AROOB AROOC BAO3 BAO7 CA30 DEO1 EH46 EH90 EJ54 GB41 JB06C JB13C JB14C JK16C JNO1A JNO6 JNO8 JN18C JN28 JN30B YY00C

5G435 AAOO AAO2 AAO4 AA17 BB12 FF02 FF05 HH02 HH03 KK07